

ELECTROPHOTOGRAPHIC DRY TONER

Patent number: JP2000206732
Publication date: 2000-07-28
Inventor: NAKAMURA KIMIHIKO; KLAUS BERGER; NAKAMURA TORU
Applicant: TOMOEGAWA PAPER CO LTD;; TICONA GMBH
Classification:
- international: G03G9/087; G03G9/08
- european:
Application number: JP19990003937 19990111
Priority number(s): JP19990003937 19990111

Report a data error here

Abstract of JP2000206732

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic dry toner giving sufficient image density without causing image defects such as the deterioration of fogging, capable of ensuring high fixing strength in spite of a lowered fixing temperature and capable of sufficiently ensuring a fixing temperature range in which offsetting is not caused. **SOLUTION:** The electrophotographic dry toner contains at least a polyolefin resin having a cyclic structure and a modified polyethylene resin as constituent components. The polyolefin resin is a mixture of a low molecular weight polyolefin resin (A) having a number average molecular weight of <7,500 and a weight average molecular weight of <15,000 measured by GPC(gel permeation chromatography) and having a cyclic structure and a high molecular weight polyolefin resin (B) having a number average molecular weight of >=7,500 and a weight average molecular weight of >=15,000 and having a cyclic structure. The modified polyethylene resin is a copolymer obtained by grafting polystyrene on polyethylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-206732
(P2000-206732A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 3 G 9/087 9/08		G 0 3 G 9/08	3 2 5 2 H 0 0 5 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-3937

(22) 出願日 平成11年1月11日 (1999.1.11)

(71) 出願人 000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋1丁目5番15号
(71) 出願人 598117698
ティコナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシ
ュレンクテル・ハフツング
T i c o n a G m b H
ドイツ連邦共和国デー-65451ケルスタバ
ッハ、アン・デル・ペー43
(74) 代理人 100096884
弁理士 末成 幹生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】 カブリの悪化等の画像欠陥が発生することなく十分な画像濃度が得られるとともに、定着温度の低温化にも拘わらず高い定着強度を得ることができ、オフセットが発生しない定着温度幅を十分得ることができる電子写真用乾式トナーを提供する。

【解決手段】 電子写真用乾式トナーの構成成分として、GPCにより測定した数平均分子量が7500未満で重量平均分子量が15000未満である環状構造を有する低分子量ポリオレフィン樹脂(A)と、数平均分子量が7500以上で重量平均分子量が15000以上である環状構造を有する高分子量ポリオレフィン樹脂(B)との混合物である環状構造を有するポリオレフィン樹脂と、ポリエチレンにポリスチレンをグラフトした共重合体である変性ポリエチレン樹脂とを少なくとも含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂と変性ポリエチレン樹脂とを少なくとも含有することを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【請求項2】 前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにより測定した数平均分子量が7500未満で重量平均分子量が15000未満である環状構造を有する低分子量ポリオレフィン樹脂(A)と、数平均分子量が7500以上で重量平均分子量が15000以上である環状構造を有する高分子量ポリオレフィン樹脂(B)との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用乾式トナー。

【請求項3】 前記変性ポリエチレン樹脂は、ポリエチレンにポリスチレンをグラフトした共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真用乾式トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真用乾式トナーに係り、特に、熱ロール定着方式が採用されている複写機やプリンタ等の画像形成装置に現像剤として好適に用いられる電子写真用乾式トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式を用いた上記画像形成装置においては、近年、多機能化やコストダウンを主な目的とした低エネルギー化(消費電力の削減)や、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレーエリアへの普及を目的とした高速化が望まれている。したがって、熱ロール定着方式に適用される電子写真用トナー(以下、トナーと略称する)には、定着温度が低いこと、定着後にトナーが熱ロールに転移して、その転移トナーが次のシートに転写されて画像が汚染されるオフセットが生じないこと、などが自ずと要求されてくる。このような要求に対して、主成分をなす結着樹脂の分子量を小さくして結着樹脂を低融点化したり、トナー中に含有させるワックスを比較的融点の低いものとするなどにより、定着時のトナーの溶融開始温度を低下させ、低温定着性を向上させる試みがなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、低融点化された結着樹脂は、強度が劣るためにトナーが脆弱化し、二成分現像剤(トナーとキャリア)においては現像剤の寿命の短縮を招き、一成分現像剤(トナー単体)においては現像スリーブへのトナー融着等による現像器の寿命の短縮を招くものであった。そのため、結着樹脂の低融点化は実用上問題があった。一方、低融点ワックスは、トナーを製造する際の粉碎工程や、現像器内での攪拌によりトナーから脱離しやすく、これに起因した大量枚数複写後のいわゆるカブリの悪化等の画像欠陥やオフセットを生じることから、その使用量に限界があった。ま

た、複写機やプリンタ等の出力画像の高画質化を目的としてトナーの小粒径化が検討されているが、小粒径トナーを製造するにあたってはワックスの脱離現象が顕著に発生する傾向にあり、小粒径トナーへの低融点ワックスの使用量はさらに制限されるようになる。

【0004】したがって、本発明は、カブリの悪化等の画像欠陥が発生することなく十分な画像濃度が得られるとともに、定着温度の低温化にも拘わらず高い定着強度を得ることができ、オフセットが発生しない定着温度幅を十分得ることができる電子写真用乾式トナーを提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、電子写真用乾式トナーについて種々の検討を重ねた結果、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に変性ポリエチレンを添加することが、トナーの定着特性の向上、特に非オフセット幅の拡大に極めて効果的であることを見出した。よって、本発明の電子写真用乾式トナーは、上記知見に基づいてなされたもので、環状構造を有するポリオレフィン樹脂と変性ポリエチレンとを少なくとも含有することを特徴としている。以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明におけるトナーは、環状構造を有するポリオレフィン樹脂と変性ポリエチレンとを含む結着樹脂および着色剤の他に、ワックス、帯電制御剤等を適宜添加することができ、これらの材料を所定の配合で混合し、溶融混練、粉碎、分級といった工程を経て粉体とし、次いで、この粉体に外添剤を混合して粉体の表面処理を施すことにより製造される。以下、これらの好適な材料について詳細に説明する。

【0007】A、環状構造を有するポリオレフィン樹脂環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィンと、シクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等の二重結合を持った脂環式化合物との共重合体である。この環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン系、チーグラ系触媒を用いた重合法により得られる重合体である。

【0008】本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略称する)により測定した数平均分子量(以下、 M_n と略称する)が7500未満、好ましくは1000~7500、さらに好ましくは3000~7500で重量平均分子量(以下、 M_w と略称する)が15000未満、好ましくは1000~15000、さらに好ましくは4000~15000の範囲の環状構造を有する低分子量ポリオレフィン樹脂(A)と、 M_n が7500以上、好ましくは7500~50000で M_w が15000以上、好ましくは15000~

100000の範囲の環状構造を有する高分子量ポリオレフィン樹脂(B)との混合物が好適に用いられる。

【0009】本発明において、前記の特性を満足する環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、他の樹脂を混合して用いてもよい。この場合、環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との合計量中、環状構造を有するポリオレフィン樹脂が1～100重量%、好ましくは20～90重量%、さらに好ましくは50～90重量%であり、環状構造を有するポリオレフィン樹脂が1重量%未満では低温定着における十分な定着強度を得ることが困難になる。

【0010】その他の樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられ、特にトナーの定着性能を向上させる目的で、溶融開始温度(軟化点)ができるだけ低いもの(例えば120～150℃)が好ましく、また、保存安定性を向上させるために、ガラス転移点65℃以上の高いものが好ましい。

【0011】また、環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との合計量中、前記環状構造を有する高分子量ポリオレフィン樹脂(B)の含有量は、50重量%以下であることが低温定着における十分な定着強度を得るために好ましい。

【0012】さらに、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に溶融空気酸化法または無水マレイン酸変性等によりカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性を向上させることができる。また、水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の向上が実現できる。さらに、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、テトラシクロドデカジエン等のジエンモノマーとの共重合により、あるいはカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることができる。

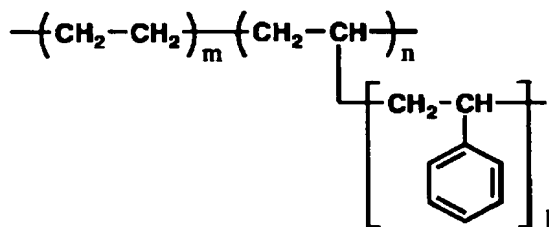
【0013】B. 変性ポリエチレン樹脂

変性ポリエチレン樹脂としては、ポリエチレンにポリスチレンをグラフトした共重合体、ポリスチレン/ポリエチレン/ブタジエンブロック共重合体、ポリエチレン/ポリメチルメタクリレートブロック共重合体、ポリエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体へのスチレングラフト共重合体等を挙げることができる。この中でも特に、前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂に必要以上に相溶しないことと、オフセットが発生しない定着温

度幅を広くする作用を有することから、ポリエチレンにポリスチレンをグラフトした共重合体が好ましい。このグラフト共重合体は下記化1に示す構造を有し、例えば三井化学社から商品名: HW1120H、HW1140H、HW1160H等として上市されているものが挙げられる。変性ポリエチレン樹脂としては、粘度平均分子量が500～3000で、融点が90℃～120℃ものが低温定着性を良好にするため好ましい。

【0014】

【化1】



(m、n、1は自然数を示す。)

【0015】C. 着色剤

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランブブラック、ローズベンガル等が単独もしくは混合されて用いられる。これらの着色剤は、十分な画像濃度の可視像が形成されるに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部程度の割合で含有されることが好ましい。

【0016】D. ワックス

本発明のトナーには、トナーの溶融開始温度を低下させるとともに低温定着性を良好にするため、合成ワックス、石油系ワックス等を含ませてもよい。合成ワックスとしては、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス等が挙げられ、石油系のワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロワックス、ペトロタム等が挙げられる。また、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ビーズワックス等の植物系、動物系天然ワックス、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリルアミド等の油脂系合成ワックス等を含ませてもよい。

【0017】E. 電荷制御剤

電荷制御剤は、トナーに極性を付与するために添加され、正帯電トナー用と負帯電トナー用とに分けられる。正帯電トナー用としては、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、ビリジニウム塩およびアジン等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体やサリチル酸系金属錯体が用いられる。

【0018】F. 外添剤

外添剤は、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性および保存性等の制御のために添加され、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタンまたは各種の樹脂微粒子が用いられる。この外添剤は、上記トナー主成分100重量部に対して後添加により0.3〜3重量部程度の割合で添加される。また、外添剤による主成分粉体の表面処理は、タービン型攪拌器、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌器を使用して行うことができる。

【0019】本発明のトナーは、上記各材料を熱溶融混練した後、粉碎し分級するといった工程により、体積平

均粒子径が4〜20 μ mの粒子として用いることができる他、重合法によってトナー粒子を得てもよい。

【0020】また、本発明のトナーは非磁性一成分系現像剤として、また二成分系現像剤のトナーとして使用することができる。さらに、本発明のトナーは磁性粉を混入させて一成分系磁性トナーとして使用することや、フルカラー用トナーとして使用することもできる。

【0021】

【実施例】本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

<実施例1>

- ・環状構造を有するポリオレフィン樹脂 100部
(Mn:2900、Mw:20000、Mw/Mn:6.9、
ガラス転移点:66℃)
- ・変性ポリエチレン樹脂 3部
(商品名:HW1120H、三井化学社製)
- ・カーボンブラック 6部
(商品名:REGAL330R、キャボット社製)
- ・クロム含金染料 1部
(商品名:S-34、オリエント化学工業社製)

以上のトナー原料を、スーパーミキサーにより混合し、加圧ニーダーにより120℃で熱溶融混練した後、その混練物をジェットミルで粉碎し、乾式気流分級機で分級して平均粒子径が11 μ mのトナー粒子を得た。次いで、このトナー粒子100部に対し疎水性シリカ(商品名:R972、日本アエロジル社製)0.3部をヘンシ

エルミキサーで混合することにより、マイナス帯電性の本発明の電子写真用乾式トナーを得た。なお、上記変性ポリエチレン樹脂の物性値は下記表1に示した。

【0022】

【表1】

	HW1120H	HW1140H	HW1160H
粘度平均分子量	1200	2100	1500
密度 (g/cm ³)	0.94	0.97	1.00
結晶化度 (%)	58	45	30
融点 (℃)	107	102	104
軟化点 (℃)	108	103	105
針入度 (mm)	0.7	0.2	0.1
溶融粘度 (cp)	40	300	1100

【0023】また、上記環状構造を有するポリオレフィン樹脂のMnおよびMwは、GPCによって以下の条件で測定された値である。すなわち、カラム温度35℃においてクロロフォルムを流速1mL/minで流し、標準物質としてはポリスチレンを使用し、然る後、測定値をポリエチレン換算値に変換した。

【0024】<実施例2>変性ポリエチレン樹脂を三井化学社製の商品名:HW1140H 3部に代えた以外は実施例1と同様にして、マイナス帯電性の本発明の電子写真用乾式トナーを得た。なお、上記変性ポリエチレン樹脂の物性値は上記表1に示した。

【0025】<実施例3>変性ポリエチレン樹脂を三井化学社製の商品名:HW1160H 3部に代えた以外は実施例1と同様にして、マイナス帯電性の本発明の電

子写真用乾式トナーを得た。なお、上記変性ポリエチレン樹脂の物性値は上記表1に示した。

【0026】<実施例4>環状構造を有するポリオレフィン樹脂として、環状構造を有する低分子量ポリオレフィン樹脂(A)(Mn:1900、Mw:3100、Mw/Mn:1.6、ガラス転移点:68℃)75部と環状構造を有する高分子量ポリオレフィン樹脂(B)(Mn:17500、Mw:31000、Mw/Mn:1.8、ガラス転移点:68℃)25部に代えた以外は実施例1と同様にして、マイナス帯電性の本発明の電子写真用乾式トナーを得た。なお、上記の環状構造を有するポリオレフィン樹脂のMnおよびMwは、実施例1と同様の条件においてGPCにより測定を行った値である。

【0027】<比較例1>変性ポリエチレン樹脂をポリ

プロピレン樹脂（商品名：NP-105、三井化学社製）3部に代えた以外は実施例1と同様にして、マイナス帯電性の比較用の電子写真用乾式トナーを得た。

【0028】＜比較例2＞変性ポリエチレン樹脂を変性されていない低密度ポリエチレン樹脂（商品名：NL200、三井化学社製）3部に代えた以外は実施例1と同様にして、マイナス帯電性の比較用の電子写真用乾式トナーを得た。

【0029】＜比較例3＞環状構造を有するポリオレフィン樹脂をスチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂（商品名：CPR-100、三井化学社製）100部に代えた以外は実施例1と同様にして、マイナス帯電性の比較用の電子写真用乾式トナーを得た。

【0030】次に、上記実施例1～4および比較例1～3で得られた電子写真用乾式トナー5部と、シリコンフェライトキャリア（体積平均粒子径90 μ m）95部とを混合して、二成分現像剤を製造し、これら現像剤について下記の項目の試験を行った。

【0031】1. 定着強度

記録媒体上に縦2cm、横2cmの黒ベタ画像を転写させ、表層がテフロンで形成された熱ローラと、表層がシリコンゴムで形成された圧着ローラからなる定着器により、ロール圧力：30kg/cm²、ロールスピード：170mm/sec、ロール表面温度：170℃において、記録媒体にトナー画像を定着させ、定着後のトナー画像の画像濃度を反射濃度計（商品名：RD-91

4、マクベス社製）を用いて測定した。次いで、このトナー画像に対して500gの荷重をかけた綿パッド（商品名：PPCパッド、ダイニック社製）による摺擦を5往復行い、摺擦後のトナー画像の画像濃度を測定し、下記式により定着強度を算出した。

$$\text{定着強度}(\%) = (\text{摺擦後の画像濃度} / \text{摺擦前の画像濃度}) \times 100$$

なお、定着強度は実用上85%必要である。

【0032】2. 非オフセット温度幅

上記定着器のロール表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において記録シート上に転写させたトナー像の定着を行った。この時、余白部分にトナーの汚れが生じるか否かの観察を行い、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度幅とした。

【0033】3. 画像濃度およびカブリ

市販の複写機（商品名：ED-3850、東芝社製）に各現像剤を適用して10万枚までの連続複写を行い、初期と10万枚目の画像濃度および非画像部のカブリを測定した。画像濃度はベタ画像を反射濃度計（商品名：RD-914、マクベス社製）により測定し、カブリは測色色差計（商品名：ZE2000、日本電色工業社製）により測定した。なお、画像濃度は実用上1.35以上、カブリは実用上1.00以下であることが必要である。以上の評価結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

	定着強度 (%)	非オフセット 温度幅 (°C)	画像濃度		カブリ	
			初期	10万枚後	初期	10万枚後
実施例1	88	130~225	1.40	1.41	0.69	0.77
実施例2	86	130~225	1.39	1.40	0.68	0.67
実施例3	86	135~225	1.41	1.40	0.62	0.66
実施例4	88	130~225	1.39	1.42	0.67	0.72
比較例1	83	160~200	1.39	1.40	0.71	0.80
比較例2	85	140~180	1.38	1.39	0.68	0.69
比較例3	67	160~180	1.39	1.40	0.76	0.83

【0035】表2に示す結果から明らかなように、本発明の条件を満足する実施例1～4のトナーにおいては、定着強度、画像濃度およびカブリのいずれも実用上問題なく、非オフセット温度幅が広いことが確認された。また、非オフセット温度幅の下限温度が130℃近辺まで下がったことで、低温定着が可能なが確認された。一方、比較例1～3のトナーにおいては、いずれも画像濃度に関しては実用上問題はないが、比較例1および3は定着強度および非オフセット温度幅が十分でなく、比較例2は非オフセット温度幅が狭く実用上問題があっ

た。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電子写真用乾式トナーによれば、トナーの構成成分として環状構造を有するポリオレフィン樹脂と変性ポリエチレン樹脂とを少なくとも含有することにより、定着温度の低下にも拘わらず定着強度の向上が図られるとともに、非オフセット温度幅が広く、かつカブリの悪化等による画質劣化がなく、しかも十分な画像濃度が同時に達成されるといった画期的な効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 公彦
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所化成成品事業部内

(72)発明者 クラウス・バーガー
ドイツ連邦共和国 65830 クリフテル
ケーニヒスバーガー シュトラッセ 19

(72)発明者 中村 徹
千葉県我孫子市つくし野3丁目13-201
Fターム(参考) 2H005 AA06 CA05 CA13 CA18 EA06
EA07